


VINYL CHLORIDE STRETCHED FILM FOR FOOD PACKAGING**Publication number:** JP6287324 (A)**Publication date:** 1994-10-11**Inventor(s):** SASAKI MASAO; INABA AKIO; KOBAYASHI KATSUYUKI;
SUGIURA KOJI; KATO HIDEKI**Applicant(s):** OKAMOTO IND INC; TOA GOSEI CHEM IND**Classification:**

- international: *A23L3/00; C08J5/18; C08K3/28; C08K3/32; C08K5/09;
C08K5/098; C08L27/06; A23L3/00; C08J5/18; C08K3/00;
C08K5/00; C08L27/00; (IPC1-7): C08J5/18; A23L3/00;
C08K3/32; C08K5/09; C08L27/06*

- European:**Application number:** JP19930074289 19930331**Priority number(s):** JP19930074289 19930331**Also published as:** JP2520361 (B2)**Abstract of JP 6287324 (A)**

PURPOSE: To obtain the title antibacterial and mildewproof film. **CONSTITUTION:** The film contains 100 pts.wt. vinyl chloride resin 0.2-0.5 pt.wt. phosphoric salt compound represented by the following general formula (1), and 0.05-1 pt.wt. stabilizing agent consisting of calcium and zinc salts of fatty acid.

$\text{AgaAbMc(PO}_4\text{)}_d\text{.H}_2\text{O}$ (1) wherein A is at least one kind of ion selected from an alkali metal ion, an alkaline earth metal ion, an ammonium ion and a hydrogen ion; M is a tetravalent metal; $0 \leq n \leq 6$; a and b are each a positive number; and $c=2$ and $d=3$ when $a+mb=1$, and $c=1$ and $d=2$ when $a+mn=2$ wherein m is the valence of A.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287324

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CEV	9267-4F		
A 2 3 L 3/00	A			
C 0 8 K 3/32				
5/09	KGX	7242-4J		
C 0 8 L 27/06	KGM	9166-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-74289

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000000550

オカモト株式会社

東京都文京区本郷3丁目27番12号

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 佐々木 正雄

静岡県島田市月坂1-4-3

(72)発明者 稲葉 昭夫

静岡県藤枝市南駿河台4-4-6 リヴェ

ルマンションA-203

(74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 食品包装用塩化ビニルストレッチフィルム

(57)【要約】

【目的】 本発明は、抗菌・防カビ性を有する食品包装用塩化ビニルストレッチフィルムに関する。

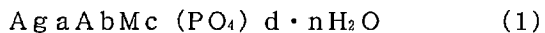
【構成】 塩化ビニル系樹脂100重量部に対して下記の一般式(1)で示されるりん酸塩系化合物を0.2~0.5重量部及び脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とからなる安定剤0.05~1重量部を含有せしめることを特徴とする食品包装用塩化ビニルストレッチフィルム。

$$Ag a Ab Mc (PO_4) d \cdot n H_2 O \quad (1)$$

(式中、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属であり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、a及びbはいずれも正数であり、c及びdは $a + mb = 1$ の時 $c = 2$ 、 $d = 3$ 、 $a + mb = 2$ の時 $c = 1$ 、 $d = 2$ である。但し、mはAの価数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部に対して下記的一般式(1)で示されるりん酸塩系化合物を0.2～0.5重量部及び脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とからなる安定剤0.05～1.0重量部を含有せしめることを特徴とする食品包装用塩化ビニルストレッチフィルム。



(式中、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属であり、 n は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 a 及び b はいずれも正数であり、 c 及び d は $a + mb = 1$ の時 $c = 2$ 、 $d = 3$ 、 $a + mb = 2$ の時 $c = 1$ 、 $d = 2$ である。但し、 m はAの価数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌・防カビ性を有する食品包装用塩化ビニルストレッチフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、塩化ビニル系樹脂よりなる極薄軟質フィルム(0.008～0.02mm)は、フィルム自体粘着性を有するため青果物や水産物等の食品包装用フィルムとして広く利用されている。そして、このフィルムを構成する塩化ビニル系樹脂に抗菌剤を添加してフィルムに抗菌・防カビ性を賦与することも知られている。抗菌剤としては有機系化合物が使用されることが多く、その有機系化合物としては、有機砒素化合物のバイナジン、有機系塩素化合物のPCP、アニリンの誘導体のチアベンゾール等がある。これらのものは樹脂から溶出性を有し臭気、抗菌、防カビ性の持続性、或は安定性等のために食品包装という用途上において安全衛生面に問題があるといわれている。近年開発された無機系の抗菌剤として、ゼオライト中の金属イオンを銀イオンで置換した抗菌性銀ゼオライトがあるが、無機系であるがゆえに、持続性、溶出性、臭気、耐熱性に優れており、安定した状態で使用が可能である。しかしながら、塩化ビニル系樹脂中に抗菌性銀ゼオライトの様な銀化合物を添加し、フィルム、シート等を成膜した場合、フィルム、シート等が光により著しく変色をきたし、商品価値を低下させるものであった。

【0003】この銀ゼオライトよりなる抗菌剤の変色の点を更に改良した抗菌剤として最近特定のリン酸系化合物が発表された(特開平4-275370号公報参照)。該公報には前記の特定のリン酸系化合物をポリエチレンを配合した場合について記載されているが、これを塩化ビニル系樹脂に配合した場合、該化合物は銀イオンを含有するので、従来の銀ゼオライトの場合に比して改良してはいるが、従来の抗菌性銀ゼオライトの場合と同様に、光による変色を生じる場合があり、未だ充分と

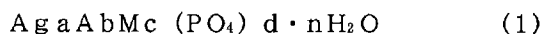
は云えない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の従来技術の問題点を克服し、光変色性の改善された抗菌、防カビ性に優れ衛生上問題のない抗菌性に優れた食品包装用ストレッチフィルムを開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成したもので、本発明の目的は、光の照射による変色がなく、食品の包装に適した抗菌・防カビ性を有する塩化ビニルストレッチフィルムを提供するにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本願発明の要旨は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して下記的一般式で示されるりん酸塩系化合物を0.2～0.5重量部及び脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とからなる安定剤0.05～1重量部含有せしめたことを特徴とする食品包装用塩化ビニルストレッチフィルム(以下、単にフィルムという)である。



(式中、Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属であり、 n は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 a 及び b はいずれも正数であり、 c 及び d は $a + mb = 1$ の時 $c = 2$ 、 $d = 3$ 、 $a + mb = 2$ の時 $c = 1$ 、 $d = 2$ である。但し、 m はAの価数である。)

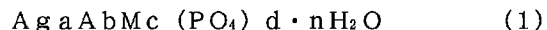
【0006】すなわち、本発明は上述のリン酸塩系化合物と共に安定剤として脂肪酸のカルシウム塩と亜鉛塩を配合することによって、その相剋効果により他の安定剤を配合した場合に比して光変色性を生ぜず、極めてすぐれた効果を奏するのである。本発明のフィルムが光変色性を改善する理由は明解ではないが、脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とが塩化ビニル樹脂から離脱するHClを補足し、HClを中和するとともに、Clイオンをイオン交換して構造中にとり込み不活性化す為、AgClの生成等銀化合物の生成を妨げるのに有効に働く為と思われる。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のストレッチフィルムは塩化ビニル系樹脂を通常の方法、例えば押出し法もしくは流延法によって製造され、約1.05～3倍程度延伸し厚さ0.008～0.02mm程度にしたものである。そして、このフィルムを得ることができる塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル又は塩化ビニルモノマーと他のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル等とのコポリマーまたはポリ塩化ビニルと他のポリマーとのブレンド物があげられる。

【0008】本発明において抗菌剤として使用しうる化

3

化合物は、下記一般式(1)で示される化合物である。



(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属であり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、a及びbはいずれも正数であり、c及びdは $a+mb=1$ の時、 $c=2$ 、 $d=3$ 、 $a+mb=2$ の時、 $c=1$ 、 $d=2$ である。但し、mはAの価数である。)

【0009】上記一般式(1)で示される化合物は、 $a+mb=1$ の時、 $c=2$ 、 $d=3$ の各係数を有する、アモルファス又は空間群R3cに属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物を表し、 $a+mb=2$ の時、 $c=1$ 、 $d=2$ の各係数を有する、アモルファス又は各構成イオンが層状態を作る化合物を表す。

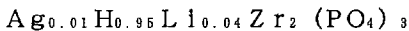
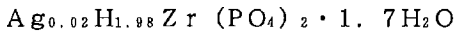
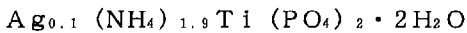
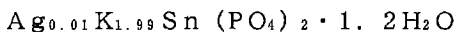
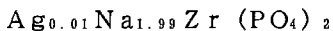
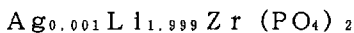
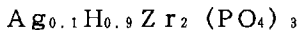
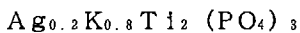
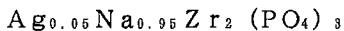
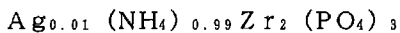
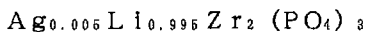
【0010】本発明に用いるリン酸塩系化合物としては、日光に暴露したときの変色がすくないことから、式 $a+mb=1$ を満たし、 $c=2$ 、 $d=3$ の各係数を有する、3次元網目状構造の結晶性化合物が好ましい。

【0011】上記一般式(1)におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオンまたは水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいイオンである。

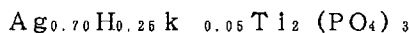
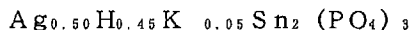
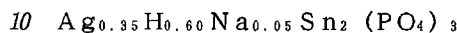
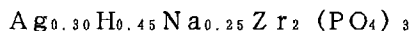
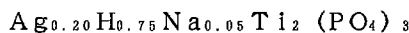
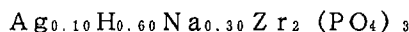
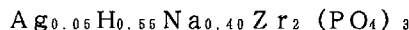
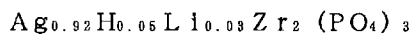
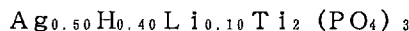
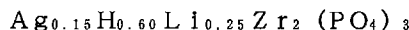
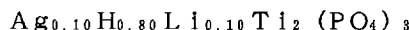
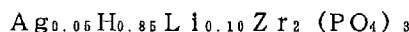
【0012】上記一般式(1)で示される化合物及びこの化合物を含有させた組成物において、高度な耐光性を発揮させるために、水素イオンとアルカリ金属イオンをAイオンの構成イオンとすることが好ましい。

【0013】上記一般式(1)におけるMは、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安定性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0014】上記一般式(1)のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。



4



【0015】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、何れの方法によっても製造することができる。特に本発明においては、湿式法によって製造したリン酸塩系化合物が好ましく、特に、湿式により得たリン酸塩系化合物を500～1300℃において焼成したものが好ましい。この焼成工程を経ることにより、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を格段に向上させ、耐光性に極めて優れた抗菌剤を得ることができる。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させるという効果を十分発揮させることが困難であり、1300度より高い温度で焼成すると、抗菌性が低下する恐れがある。

【0016】焼成時間に特に制限はないが、通常1～20時間の焼成により十分に本発明の効果を発揮させることができる。昇温温度及び昇温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0017】防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、一般式(1)におけるaの値は大きい方がよい、aの値が0.001以上であれば、十分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.5以下が適当である。これら抗菌剤の好ましい性状としては真比重が3.0であり、かさ比重が0.25であり、平均粒径が0.2～0.8μmである。

【0018】本発明のフィルムは、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、抗菌剤である一般式(1)で示されるリン酸塩系化合物を0.2～0.5重量部の割合で含有する、0.2重量部以下ではその効果は期待できず、また0.5重量部以上では添加量による差異が見出せず、過剰である。

【0019】また、本発明においては、安定剤として、脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩を使用する。その添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.0

5~1重量部であり、0.05重量部以下ではシート加工が不可能であると同時に、光による変色を防止する効果が不充分であり、また、1重量部以上では透明性が低下するのである。そして、脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩との割合は、同量程度若しくは約10:15程度で亜鉛塩を少し多めに配合する方が好ましい。

【0020】本発明のフィルムを形成する塩化ビニル系樹脂組成物は、その配合にあたって必須成分以外に、フィルム使用用途に応じた量の可塑剤、安定剤、防曇剤、金属安定剤、着色防止剤、抗酸化剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などが任意に配合される。又、金属石けん、有機ホスファイト化合物等その他の成分を要求される品質に応じて通常の範囲内で併用可能である。

【0021】可塑剤としては、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジラウリルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジメチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸系、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート(DINAという)、炭素数が6、8、10の直鎖アルキル基を有するジ(n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル)アジペート(商品名610Aという)、炭素数が、7又は9の直鎖及び/又側鎖のアルキル基を有するジ(1-ヘプチル、1-ノニル)アジペート等のアジピン酸系、アゼライン酸ジ-1-ブチル、アゼライン酸ジ-n-ヘキシル、アゼライン酸ジ-1-オクチル等のアゼライン酸系、ジ安息香酸ジエチレングリコール等の安息香酸系、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸ジフェノキシエチル等のフマル酸系、ラウリン酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルラウレート等のラウリン酸系、ペンタエリスリトールテトラアセテート等のペンタエリスリトール系、アルチルシリノール酸メチル等のシリノール系、セバシン酸ジメチル等のセバシン酸系、アセチルトリブチルシトレート等のクエン酸系、グリセリルモノラウリルジアセテート等のグリセリンエステル、その他ポリエステル等が上げられる。本発明に使用される可塑剤は、成形品に柔軟性を与える為に使用する物で、添加量に制限はないが、20重量部以上が好ましい。

【0022】又、本発明において使用する安定剤は、脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とからなる安定剤であ

配合表1

塩化ビニル樹脂	100重量部
ジイソノニルアジペート(DINA)	28重量部
ジ(n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル)アジペート (商品名610Aという)	4重量部
エポキシ化大豆油	10重量部
安定剤(註 ¹)	1重量部
$Ag_{0.10}H_{0.40}Na_{0.50}Zr_2(PO_4)_3$	

るが、更に、他の安定剤、例えばエポキシ系安定剤を使用しても良い。エポキシ系安定剤としてはエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等の植物油のエポキシ化されたものと、エポキシ樹脂がある。添加量については、成膜法により、必要量の添加が可能である

【0023】更に、有機系の安定剤を添加しても良い。有機系の安定剤としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリステアリルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイトのホスファイト化合物等を挙げる事ができる。これらの化合物の好ましい添加量としては0.01~10重量部より、好ましくは0.05~5重量部である。

【0024】又、滑剤としては、イソステアリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、等の脂肪酸系滑剤、ステアリン酸アמיד、メチレンビスステアロアミド等の脂肪酸アמיד系滑剤、ブチルステアレート等のエステル系滑剤、ポリエチレンワックス、流動パラフィン、高級アルコール等があげられる。

【0025】抗酸化剤としては、フェノール系抗酸化剤、脂肪酸サルファイド、ジサルファイド系、チオジプロピオン酸エステル等が挙げられる。本発明においては、更に使用目的に応じて防曇剤を添加しても良い。防曇剤としては、グリセリン系エステルやポリエーテルなどが使用できる。本発明のフィルムを得ることができる塩化ビニル系樹脂に配合する好ましい配合剤を挙げると、上述の抗菌剤及び脂肪酸カルシウムと脂肪酸亜鉛とからなる安定剤の他に、トリスノニルフェニルホスファイトを主体として有機酸、有機酸エステルよりなる有機安定剤及びその他の助剤である。

【0026】

【実施例】次に、本発明の具体的な態様の実施例と比較例とを詳しく説明する。

実施例1

塩化ビニル樹脂100重量部に対し下記の配合表1に示すように、それぞれの配合剤の所定量を配合し、スーパーミキサーでドライアップ後、押出機により厚さ0.015mmのフィルムに押出し、一辺が約8cmの大きさの正方形に切断して試験片とした。これを抗菌力試験に供した。

【0027】

0~0.43重量部

グリセリン系エステル・ポリエーテル (防曇剤) 3重量部

注¹ 安定剤は次の成分よりなる。

脂肪酸カルシウム	11%
脂肪酸亜鉛	14%
トリスノニルフェニルホスファイト	45%
有機酸及び有機酸エステル	残余

【0028】得られた試験片の評価としては、抗菌力試験を行った。抗菌力試験としては、大腸菌及び黄色ブドウ球菌を試験菌として使用し、これを普通ブイヨン培地 (栄研化学) で35℃、6時間振とう培養し、試験菌の培養液を作り、これを滅菌リン酸緩衝液で、20,00*

*0倍に希釈し、菌液とした。菌液1ミリリットルを試験片上に滴下し、25℃に保存後、それぞれの時間後の生菌数を測定した。生菌数の測定としては、SCDL液体培地10ミリリットルで洗い出し、この洗い出し液について標準寒天培養地 (栄研化学) を用い混釈平板培養法 (35℃、2日間培養) により生菌数を測定し、試験片1枚あたりに換算した。その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

生菌数 (試験片 1枚当り)

試験菌 大腸菌

添加量	検体	開始時	1時間後	3時間後	6時間後
0部 0%	1)	3.1×10^5	4.1×10^4	5.5×10^3	1.2×10^2
0.21部 0.15%	2)	3.1×10^5	9.8×10^3	4.8×10^2	<10
0.36部 0.25%	3)	3.1×10^5	9.7×10^3	70	<10
0.43部 0.30%	4)	3.1×10^5	10	<10	<10
対照		3.1×10^5	2.8×10^4	2.8×10^3	2.5×10^2

試験菌 黄色ブドウ球菌

添加量	検体	開始時	1時間後	3時間後	6時間後
0部 0%	1)	2.6×10^5	1.3×10^5	3.3×10^4	60
0.21部 0.15%	2)	2.6×10^5	3.1×10^3	6.5×10^2	<10
0.36部 0.25%	3)	2.6×10^5	1.5×10^3	20	<10
0.43部 0.30%	4)	2.6×10^5	1.3×10^3	<10	<10
対照		2.6×10^5	2.6×10^4	2.2×10^3	2.2×10^2

【0030】なお、表1において「<10」の表示は菌が検出されなかったことを示し、また、「対照」とは検体に適下した菌液と同量の菌液をシャーレ内に保存した場合を示す。

実施例2

※塩化ビニル樹脂100重量部に対し下記の配合表2に示すように、それぞれの配合剤の所定量を配合し、実施例1の場合と同様に混練後、押出機により厚さ0.015mmのフィルムに押出し、これを変色試験に供した。

※ 【0031】

配合表2

塩化ビニル樹脂	100重量部
可塑剤	32重量部
エポキシ化大豆油	10重量部
脂肪酸塩安定剤	0.5重量部
$\text{Ag}_{0.10}\text{H}_{0.40}\text{Na}_{0.50}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	0.36重量部

【0032】変色試験としては常温下日光に3日間曝し、変色の程度を肉眼によって次の3段階に分けて評価

した。その結果を配合表3に示す。

【0033】

配合表3

脂肪酸塩の種類	変色状況
ステアリン酸カルシウム／ステアリン酸亜鉛	変色せず
ステアリン酸カルシウム	殆ど変色せず
ステアリン酸亜鉛	殆ど変色せず
ステアリン酸カドミウム	変色する
ステアリン酸バリウム	変色する
ステアリン酸鉛	変色する

【0034】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は塩化ビニル系樹脂100重量部に対して特定のりん酸塩系化合物の抗菌剤と及び脂肪酸カルシウム塩と脂肪酸亜鉛塩とから

なる安定剤とを組み合わせることによって、表1に示されているような優れた抗菌性を有するフィルムが得られ、且つ、該フィルムは表4に示すように光に対しても安定であった。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 克行
神奈川県横浜市中区北方町1の35

(72)発明者 杉浦 晃治
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
(72)発明者 加藤 秀樹
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内